

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Katarina Pavičić

ZAVRŠNI RAD

Sisak, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Katarina Pavičić

USPOREDBA SASTAVA I STABILNOSTI TROSKE KOD PROIZVODNJE
ČELIKA U ELEKTROLUČNOJ PEĆI

ZAVRŠNI RAD

Voditelj: izv.prof. dr.sc. Tamara Holjevac Grgurić

Članovi Povjerenstva za ocjenu i obranu završnog rada:

Doc. dr. sc. Tahir Sofilić - predsjednik
Izv. prof. dr. sc. Tamara Holjevac Grgurić - član
Izv. prof. dr. sc. Ivan Brnardić - član
Izv. prof. dr. sc. Stjepan Kožuh - zamjenski član

Sisak, rujan 2017.

Zahvaljujem se svojoj voditeljici izv. prof. dr. sc. Tamari Holjevac Grgurić na pomoći, savjetima i strpljenju. Zahvaljujem se svima koji su svojim prijedlozima i savjetima pridonijeli izradi ovog rada. Također se zahvaljujem i svojoj sestri Nikolini i prijateljici Loreni koje su mi svojim savjetima, preporukama i ostalim sitnicama pomogle pri izradi ovog rada. Veliko hvala mojim roditeljima koji su mi omogućili studiranje i bili bezuvjetna potpora.

SAŽETAK

Proizvodnja čelika u čeličanama također rezultira i nastajanjem većih količina troske kao proizvodnog ostatka. Tako dobivena troska može se primjenjivati u različitim granama industrije, ovisno o njenim svojstvima i sastavu, koji se dodatnim postupcima prilagođavaju specifičnim zahtjevima primjene. Toplinska stabilnost troske ovisi o sastavu i morfologiji, što je posljedica načina proizvodnje čelika i brzine hlađenja troske. U ovom radu je ispitana toplinska stabilnost uzorka troske dobivene u procesu proizvodnje niskougličnog čelika u elektrolučnoj peći u kompaniji ABS Sisak d.o.o. Ispitivanja su provedena simultanom tehnikom toplinske analize, diferencijalnom toplinskom analizom i termogravimetrijskom analizom te su određeni temperaturni intervali gubitka mase.

Ključne riječi: troska, proizvodnja čelika, elektrolučna peć, toplinska stabilnost

SUMMARY

Steel production steelworks results also in large amounts of steel slag as a byproduct. The resulting slag can be applied in different branches of the industry, depending on its properties and composition, which are tailored to the specific application requirements by additional procedures. Thermal stability of slag depends on its composition and morphology, which is a consequence of steel production process and cooling speed of slag. Therefore, the heat stability of the slag sample, obtained in the process of steel production in the electric-arc furnace in ABS Sisak d.o.o., was investigated in this work. Investigations were performed by simultaneous thermal analysis, differential thermal analysis and thermogravimetry. Temperature intervals of loss of mass of slag sample were determined.

Keywords: slag, steel production, electric-arc furnace, thermal stability

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. Dobivanje čelika	2
2.1.1. Proizvodnja čelika u elektrolučnoj peći	6
2.1.2. Troska iz lonac peći	13
2.2. Toplinska stabilnost materijala	14
2.2.1. Termogravimetrija	14
2.2.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) i diferencijalna toplinska analiza (DTA)	15
2.2.3. Simultana tehnika toplinske analize (STA)	18
3. EKSPERIMENTALNI DIO	19
3.1. Materijali	19
3.2. Ispitivanje toplinske stabilnosti troske	19
4. REZULTATI I RASRAVA	21
5. ZAKLJUČAK	23
6. LITERATURA	24

1. UVOD

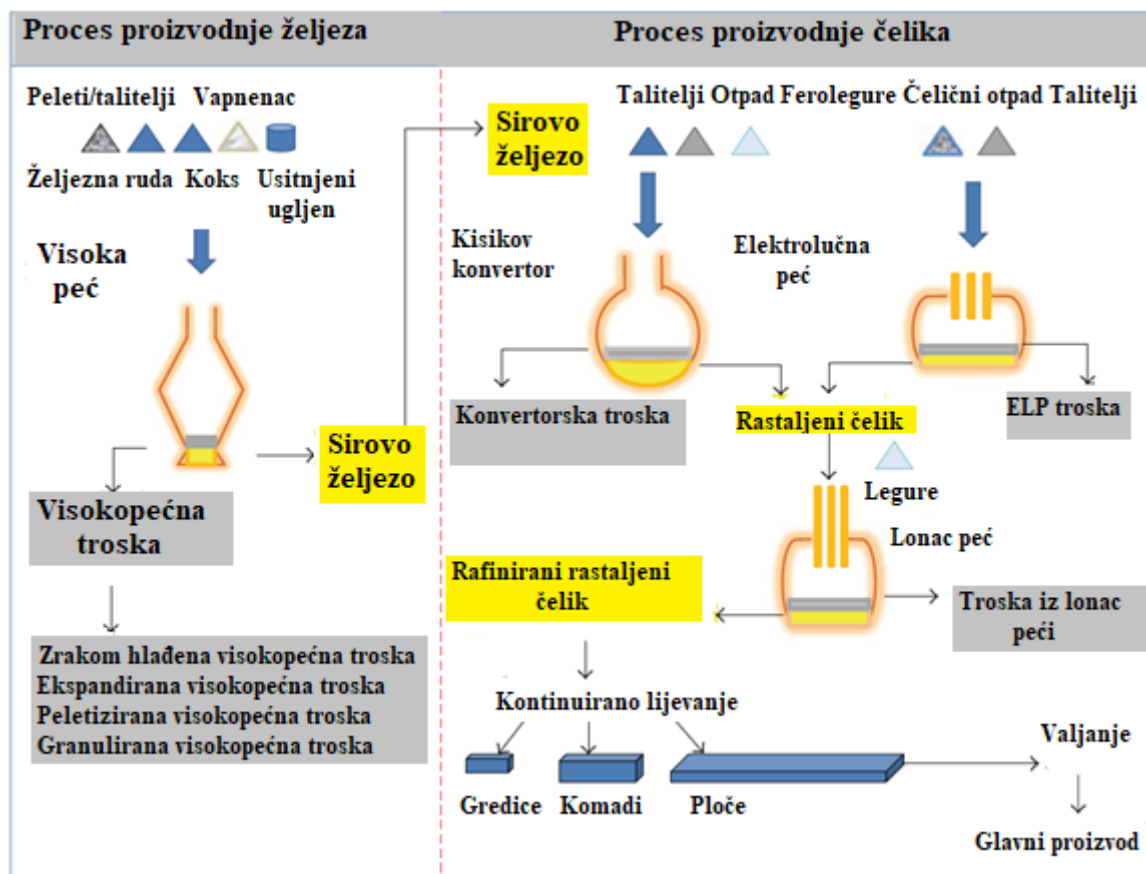
Čelik je najvažniji konstrukcijski materijal. Zbog svojih uporabnih svojstava primjenjuje se u gotovo svakom aspektu ljudskog života. Koristi se u raznim granama industrije, prometa, građevinarstva, poljoprivrede itd. U svijetu se godišnje proizvede više od 1,6 milijarde tona čelika [1], a pri tom se teži da proces proizvodnje čelika bude što jeftiniji, da troši manje energije te da nastali čelik bude što kvalitetniji. Čelik se uglavnom proizvodi na dva osnovna načina, taljenjem čeličnog otpada u elektropečima ili oksidacijskim pročišćavanjem sirovog željeza u kisikovim konvertorima. Prilikom procesa izrade čelika nastaju razni proizvodni ostaci poput prašine, troske, istrošenih vatrostalnih materijala, ogorine [1].

Troska je proizvodni ostatak koji nastaje tijekom procesa taljenja čeličnog otpada i rafinacije. Tijekom taljenja i rafinacije troska pluta na površini rastaljenog metala štiteći ga od oksidacije ili redukcije zbog utjecaja atmosfere, pritom održavajući čistoću metala. Neželjene tvari iz čelika također se uklanjaju formiranjem složenih metalnih i nemetalnih oksida i silikata [2]. Mineralni sastav i svojstva troske ovise o vrsti procesa proizvodnje čelika kao i o tipu čelika koji je proizvodi. Postoje dva osnovna tipa troske, tzv. crna i bijela troska.

Crna troska nastaje proizvodnjom ugljičnih čelika, dok se bijelom troskom naziva troska koja nastaje procesom dobivanja legiranih nehrđajućih čelika, kao i troska koja nastaje pri sekundarnoj obradi ugljičnih čelika u lonac peći. Crna i bijela troska razlikuju se po svom sastavu te se mogu naknadno primjeniti u različitim područjima primjene, ovisno o njihovim fizikalnim, mehaničkim i kemijskim svojstvima. Količina troske koja nastaje u procesu proizvodnje čelika postupkom kisikovih konvertora kreće se od 85-165 kg po toni čelika, a u elektropečnom postupku količine nastale troske se kreću od 60 do 270 kg po toni elektročelika [3]. Nastala troska može se koristiti kao kvalitetan agregat u cestogradnji, proizvodnji cementa i betona, kao sinter materijali, itd [2].

Troska iz lonac peći javlja se u količini koja je po toni taline čelika nekoliko puta manja od količine elektropečne troske i iznosi 10-80 kg [3]. Troska ima vrlo značajnu ulogu jer apsorbira produkte reakcija te sprječava reoksidaciju taline kisikom iz zraka, hlađenje taline itd. Iako su relativno male količine troske koja je nastala u ovom postupku, ona se također može naknadno koristiti vrlo uspješno u poljoprivredi, s ciljem korekcije kiselosti tla, zatim također kao sirovina za proizvodnju Portland cementa, kao adsorbent itd.

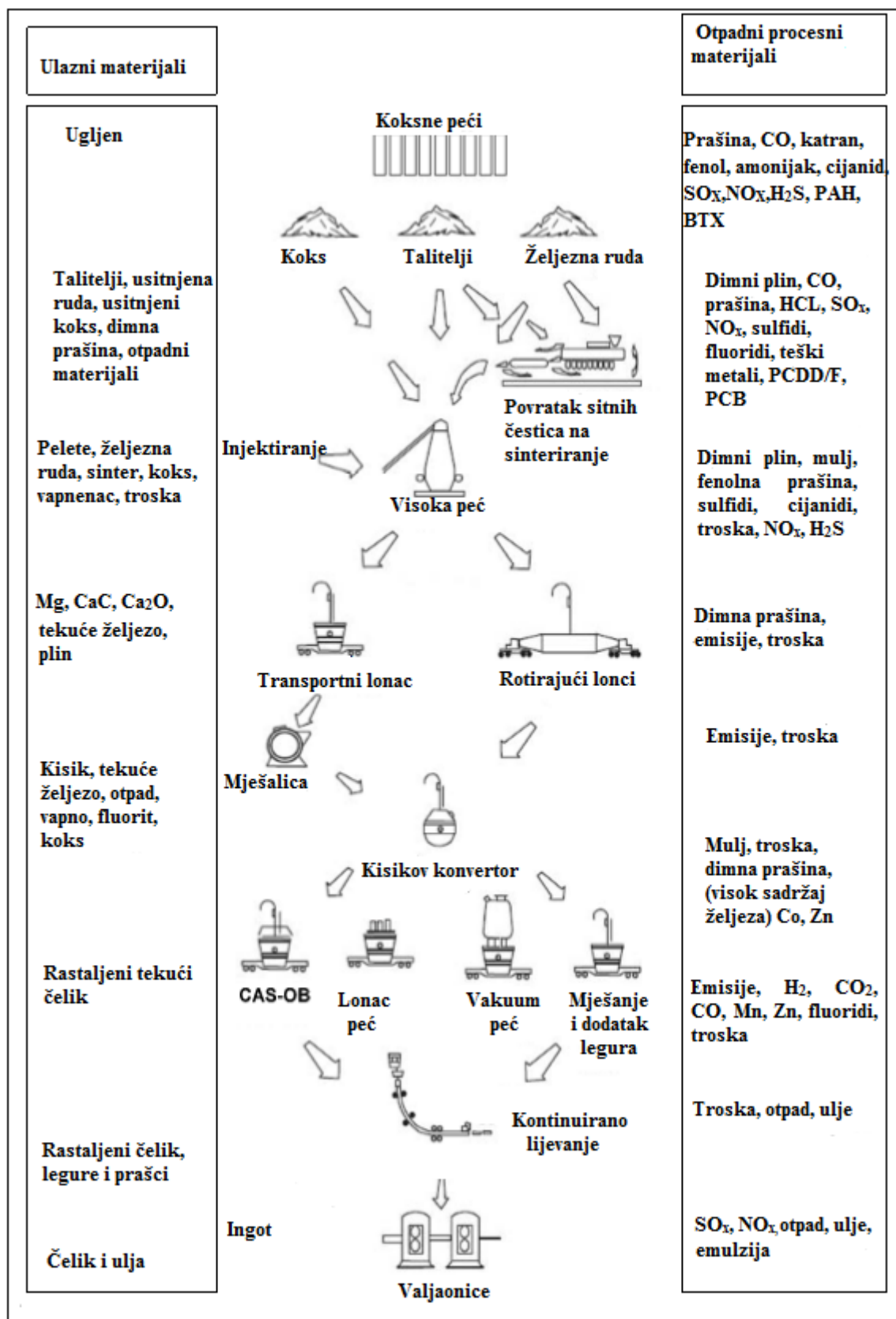
U ovom radu, istražena je toplinska stabilnost troske iz proizvodnje niskougljičnog čelika u elektrolučnoj peći.



Slika 2. Shematski prikaz nastajanja troske u procesu proizvodnje sirovog željeza i čelika [6]

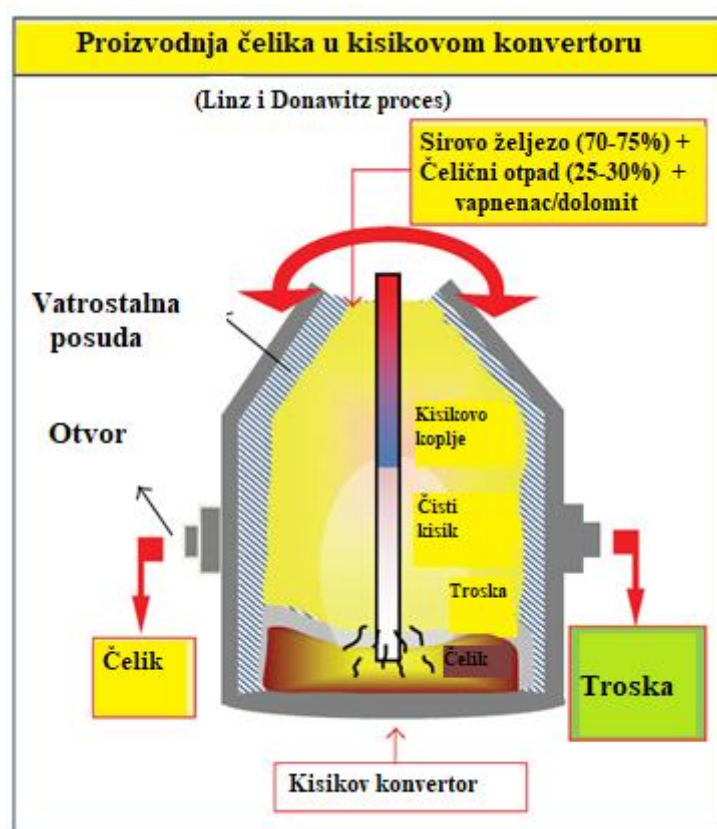
Prema NRT referentnom dokumentu za proizvodnju željeza i čelika (*engl. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Iron and Steel Production*) [3], 2006. godine proizvodnja čelika bazirala se prvenstveno na proizvodnju u visokoj peći uz kisikove konvertore, i to do 59,8 % ukupne proizvodnje čelika, kao i na proizvodnju u elektrolučnoj peći do 40,2 % ukupne proizvodnje. Svega 6,8 %, odnosno 59,8 miliona tona čelika godišnje proizvedeno je direktnom redukcijom željeza. Već do 2010. godine proizvodnja čelika direktnom redukcijom narasla je na 80 miliona tona godišnje. Troska koja nastaje pri proizvodnji čelika kao proizvodni ostatak, naziva se prema procesu u kojem je nastala (slika 2). Troska se klasificira kao:

- 1) Troska iz visoke peći (troska iz proizvodnje sirovog željeza)
- 2) Troska iz proizvodnje čelika:
 - troska iz kisikovih konvertora
 - troska iz elektrolučne peći
 - troska iz lonac peći.



Slika 3. Pregled procesa u integralnoj čeličani [3]

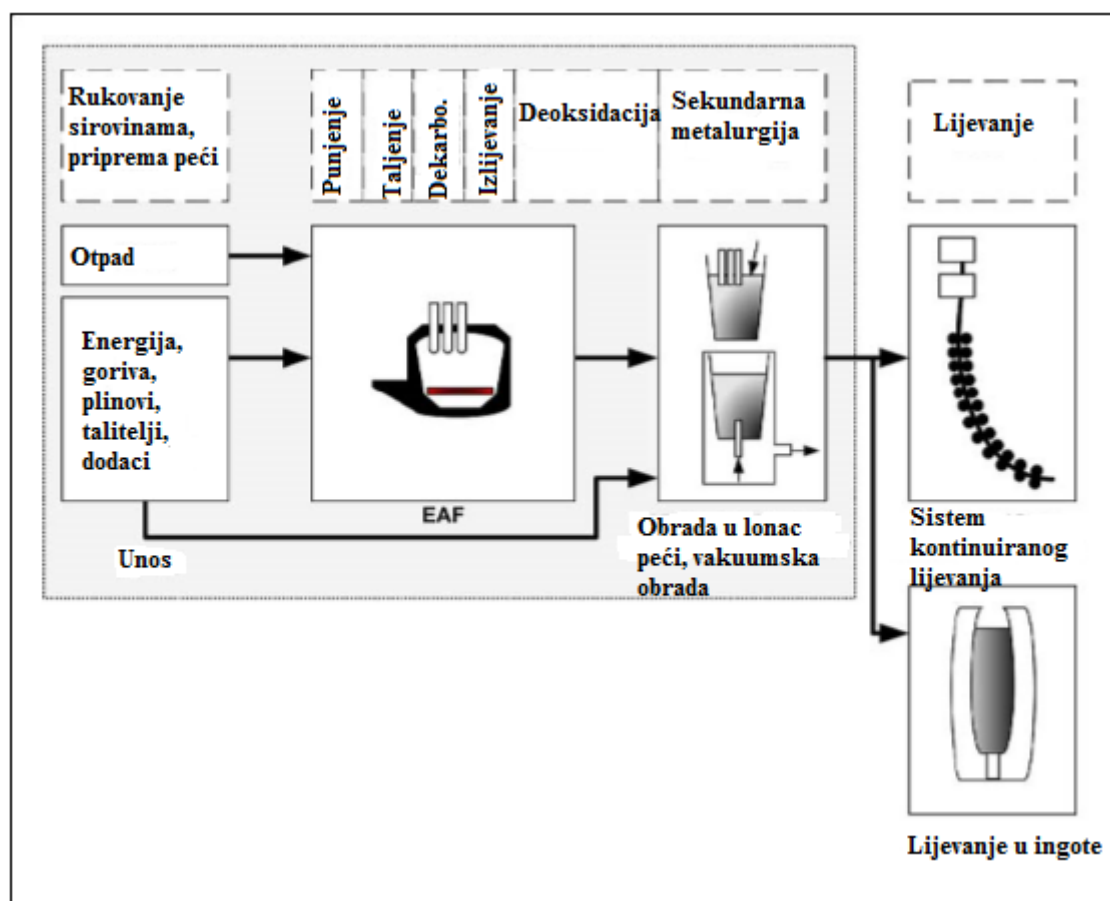
Slika 3 prikazuje ulazne sirovine, proces te proizvode i osnovne emisije u integralnim čeličanama. Sirovina za dobivanje čelika u kisikovim konvertorima je tekuće željezo, proizvedeno u visokoj peći te čelični otpad (slike 3, 4). Uglavnom se punjenje sastoji od 80-90 % rastaljenog željeza te 10-20 % otpada. Kisikov konvertor prikazan je na slici 4. Peć se puni prvo čeličnim otpadom, a odmah zatim se izlijeva tekuće željezo te uvodi čisti kisik kroz 20-25 minuta. Tijekom ciklusa upuhivanja kisika dolazi do oksidacijskih reakcija, pri čemu se oksidiraju nečistoće u tekućem željezu. Ugljik u čeliku oksidira u ugljični monoksid (CO), čime se smanjuje sadržaj ugljika u čeliku. Također se dodaju drugi dodaci, primjerice CaO ili dolomit, $MgCa(CO_3)_2$, kako bi se uklonili ili reducirali neželjeni elementi u talini, pri čemu se formira troska. Uz ugljik oksidiraju silicij, mangan i fosfor. Sadržaj sumpora smanjuje se uglavnom tijekom predtretmana sirovog željeza. Tako je cilj oksidacijskog procesa reducirati sadržaj ugljika sa 4-5 % na 0,1-0,4 %, prilagoditi sadržaj drugih elemenata te ukloniti nečistoće [3,6,7]. Nakon što je postignut zadovoljavajući kemijski sastav, čelik se odvaja u lonac izlijevanjem iz konvertora s jedne strane, dok se troska odvaja na suprotnu stranu. Faze u procesu proizvodnje čelika kisikovim konverterom su sljedeće: punjenje tekućim željezom i čeličnim otpadom (5-10 min), upuhivanje kisika (rafinacija) (14-23 min), uzimanje uzorka (4-15 min), izlijevanje (4-8 min) te ispuštanje troske (3-9 min). Troska koja nastaje pri dobivanju čelika u kisikovim konvertorima uglavnom sadrži 40-60 % mas. CaO, 4-30 % mas. FeO, 12-26 % mas. SiO_2 , 2-10 % mas. MgO, 3-8 % mas. MnO, 1-3 % mas. P_2O_5 , 1-2 % mas. Al_2O_3 i 0,1-0,3 % mas. S [4,8].



Slika 4. Shematski prikaz kisikovog konvertora [6]

2.1.1. Proizvodnja čelika u elektrolučnoj peći

Osnovna sirovina za proizvodnju čelika u elektrolučnoj peći je čelični otpad, uz nešto sirovog željeza (slika 5). Kao dodatna sirovina, koriste se ferolegure u većim ili manjim količinama, s ciljem prilagodbe koncentracija neželjeznih metala u konačnom čeliku [3,9].

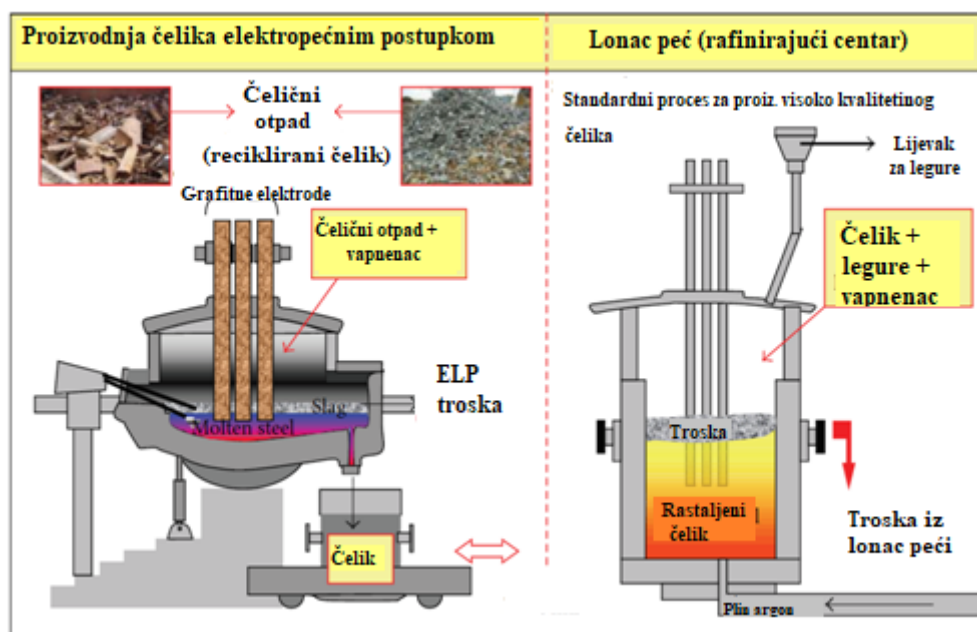


Slika 5. Proces proizvodnje čelika u elektrolučnoj peći [3]

Proizvodnja ugljičnog i niskolegirajućeg čelika uključuje sljedeće faze [3,4]:

- rukovanje, prethodnu obradu i skladištenje sirovina
- punjenje elektrolučne peći,
- taljenje čeličnog otpada,
- oksidaciju, rafinaciju i izlivanje čelika u lonac peć,
- legiranje u lonac peći,
- uklanjanje troske i
- lijevanje.

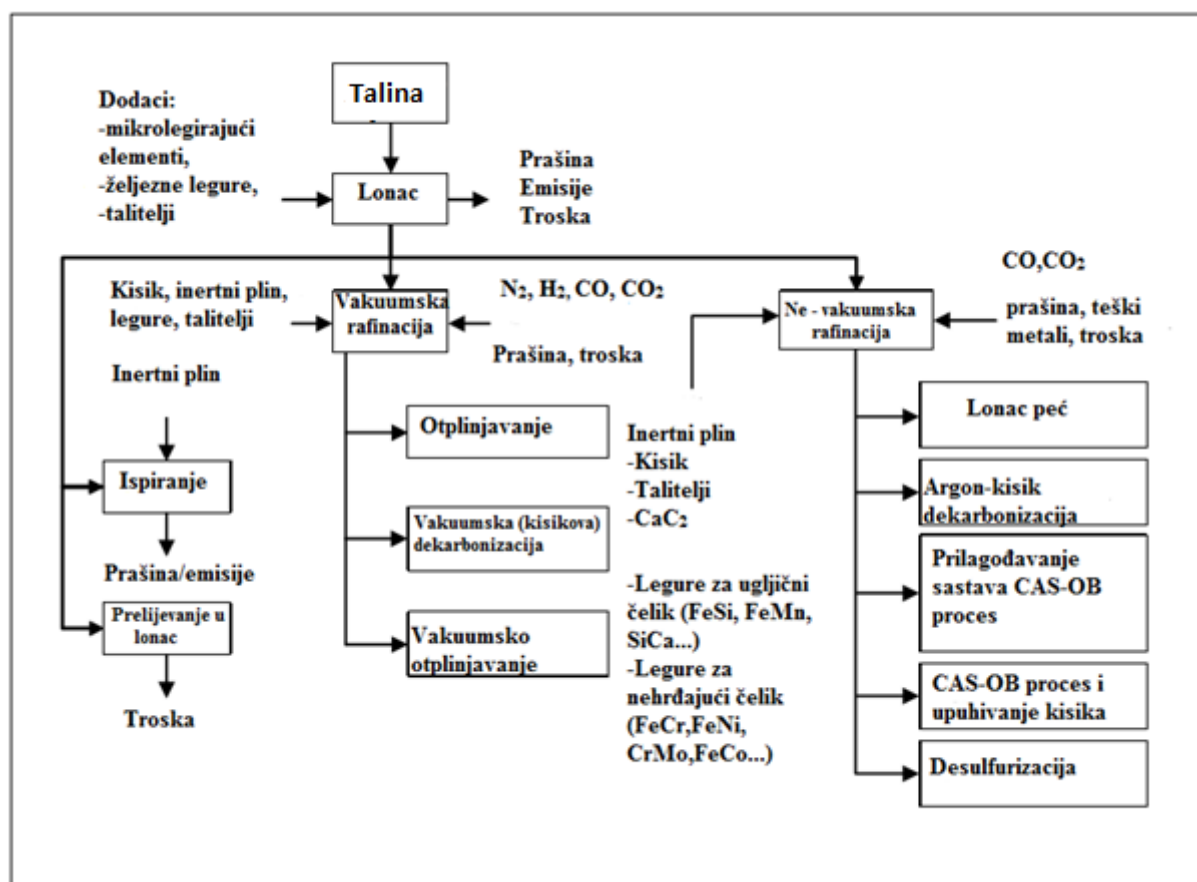
U elektrolučnoj peći provodi se taljenje sirovina, dok se u lonac peći provodi dorada čelika postupcima sekundarne metalurgije, osobito pri proizvodnji visokolegiranih i specijalnih čelika [3,4]. Elektrolučna peć (slika 6) puni se čeličnim otpadom, uz dodatak vapna koje se dodaje radi formiranja troske u fazi taljenja uložka. Također se u elektrolučnu peć dodaju nositelji ugljika, primjerice metalurški koks, antracit ili dijelovi grafitnih elektroda. Čelični otpad koji se koristi kao uložak u elektrolučnoj peći uglavnom se skladišti na otvorenom prostoru te se pomoću magneta puni u košare koje se odvoze do peći. Čelični otpad mora odgovarati međunarodnim specifikacijama, kako bi se unijelo što manje nemetalnih elemenata u čelik. Tijekom skladištenja čeličnog otpada, moguće su emisije u tlo, uglavnom teških metala i ugljikovodika.



Slika 6. Shematski prikaz elektrolučne peći te lonac peći [6]

Taljenje sirovine provodi se djelovanjem električnog luka nastalog između grafitne elektrode i čeličnog otpada (slika 6) [6]. Pri prvom punjenju uglavnom se dodaje 50-60 %

čeličnog otpada s prvom šaržom, zatim se zatvara krov peći i spuštaju se elektrode do punjenja. Na udaljenosti od 300 mm iznad punjenja stvara se električni luk. U elektrolučnu peć upuhuje se kisik ili mješavina plinova, čime se dodatno ubrzava taljenje sirovine. Dodavanje kisika omogućuje i oksidaciju elemenata prisutnih u čeliku, aluminijske, silicija, mangana, forfora, ugljika i željeza, pri čemu nastali oksidi ulaze u nastalu trosku. Injektiranjem ugljika stvara se ugljik(II)-oksid (CO) koji doprinosi stvaranju pjenušave troske. Pjenušava troska ima ulogu zaštitnog sloja, čime se povećava iskorištenje električne energije u procesu proizvodnje čelika u elektrolučnoj peći, kao i zaštita panela peći od jakog zračenja [2,6]. Nakon postizanja željenog sastava, elektrolučna peć se naginje i ispušta se nastala troska, dok se talina čelika prelijeva u lonac peć, gdje se dodatno obrađuje. U lonac peći također se električnim lukom zagrijava čelik te održava temperatura taline. Čelik se dorađuje dodavanjem deoksidirajućih tvari te legirajućih elemenata (slika 7).



Slika 7. Mogući postupci sekundarne metalurgije za dobivanje različitih kvaliteta čelika [3]

Procesi proizvodnje čelika su vrlo značajni industrijski izvori onečišćenja zraka, vode i tla, kao i veliki potrošači energije i goriva [10]. Najvažnije emisije u zrak iz čeličane obuhvaćaju hlapive organske spojeve (HOS), ugljik(II)-oksid (CO), ugljik (IV)-oksid (CO₂), dušikove okside (NO_x), kisele plinove (HCl, HF), poliaromatske ugljikovodike (PAU), poliklorirane dibenzodioksine i furane (PCDD/F), poliklorirane bifenile (PCB), benzen, teške metale i dr. [8,10]. U tablicama 1 i 2 dani su podaci ulaznih sirovina, potrebne energije,

konačnog proizvoda i proizvodnih ostataka te emisija koje nastaju u procesu proizvodnje čelika u elektrolučnoj peći.

Tablica 1. Vrijednosti ulaznih parametara pri proizvodnji čelika u elektrolučnoj peći [3]

Ulaz		
Sirovine		
Metalni ulaz		
Otpad	kg/t LS	1039-1232
Sirovo željezo	kg/t LS	0-153
Tekući vrući metal	kg/t LS	
DRI (HBI)	kg/t LS	0-215
Vapno/dolomit	kg/t LS	25-140
Ugljen (uključujući antracit i koks)	kg/t LS	3-28
Grafitne elektrode	kg/t LS	2-6
Vatrostalna podstava	kg/t LS	4-60
Legure:		
Ugljični čelik	kg/t LS	11-40
Visoke legure i nehrđajući čelik	kg/t LS	23-363
Plinovi	m ³ /t LS	5-65
Kisik	m ³ /t LS	0.3-1.45
Argon	m ³ /t LS	0.8-12
Dušik	m ³ /t LS	33-360
Para	kg/t LS	
Energija		
Elektricitet	kWh/t LS MJ/ t LS	404-748 1454-2693
Goriva (prirodni plin i tekuća goriva)	MJ/ t LS	50-1500
Voda	m ³ /t LS	1-42.8

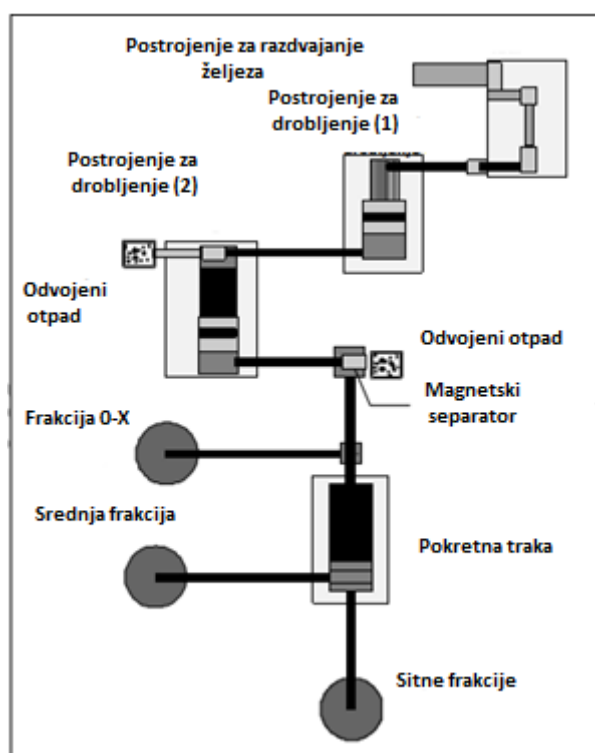
*LS – tekući čelik (talina)

Tablica 2. Vrijednosti izlaznih parametara pri proizvodnji čelika u elektrolučnoj peći [3]

Izlaz		
Produkti		
Tekući čelik (LS)	kg	1000
Emisija u zrak		
Dimni plinovi	Milion Nm ³ /h	1-2
	Nm ³ /t LS	8 000-10 000
Prašina	g/t LS	4-300
	mg/m ₃	0.35-52
Hg	mg/t LS	2-200
Pb	mg/t LS	75-2850
Cr	mg/t LS	12-2800
Ni	mg/t LS	3-2000
Zn	mg/t LS	200-24000
Cd	mg/t LS	1-148
Cu	mg/t LS	11-510
HF	mg/t LS	0.04-15000
HCl	mg/t LS	800-35250
SO ₂	g/t LS	5-210
NO _x	g/t LS	13-460
CO	g/t LS	50-4500
CO ₂	kg/t LS	72-180
TOC	g C/t LS	35-260
Benzol	mg/t LS	30-4400
Klorobenzen	mg/t LS	0.2-12
PAH	mg/t LS	9-970
PCB	mg/t LS	0.01-5
PCDD/F	µg I-TEQ/t LS	0.04-6
Proizvodni ostaci (otpad/nusproizvod)		
Troska iz peći	kg/t LS	60-270
Troska iz lonac peći	kg/t LS	10-80
Prašina	kg/t LS	10-30
Vatrostalni otpad	kg/t LS	1.6-22.8
Buka	dB (A)	90-133

*LS – tekući čelik (talina)

Na osnovi prikazanih podataka razvidno je da pri proizvodnji 1000 kg taline čelika nastaje 60-270 kg elektropećne troske te 10-80 kg troske iz lonac peći. Troska koja je nastala u elektrolučnoj peći odvodi se u vanjske bazene za trosku, pri čemu se prethodno hladi vodom. Troska se zatim obrađuje uređajima za drobljenje, usitnjavanje i sijanje (slika 8). Pri procesu drobljenja troske nastaju emisije prašine, koje se uklanjaju vlaženjem troske. Pri hlađenju troske može se dodavati silicijev i aluminijev oksid kako bi se poboljšala kvaliteta troske te dimenzijska svojstva. Ovakvom dodatnom obradom troske, ona se može prilagoditi potrebnim zahtjevima za primjenu u drugim granama industrije [11].



Slika 8. Shema postrojenja za obradu troske [3]

Količina troske koja nastaje pri procesu proizvodnje različitih kvaliteta čelika, u elektrolučnoj peći (ELP) i lonac peći dana je tablicom 3, a prosječan kemijski sastav u tablici 4.

Tablica 3. Proizvodni ostatak iz proizvodnje čelika u ELP [3]

Proizvodni ostatak		Specifična količina (kg/t LS)
Troska iz proizvodnje ugljičnih/niskolegirajućih čelika	troska iz ELP	100 – 150
	troska iz lonac peći	10 – 30
Troska iz proizvodnje visokolegirajućih čelika	troska iz ELP	100 – 135
	troska iz lonac peći	30 – 40
	troska iz AOD procesa	cca 160
Prašina iz proizvodnje ugljičnih/niskolegirajućih/visokolegirajućih čelika		10 - 46
Vatrostalna opeka		2 - 25

*LS – tekući čelik (talina)

* AOD –*engl.*argon oxygen decarburation

Tablica 4. Prosječan kemijski sastav troske nastale u proizvodnji ugljičnog/niskolegiraniog čelika i nehrđajućeg visokolegiraniog čelika u elektrolučnoj peći [3]

Sastav (% mas.)	Ugljični/niskolegirani čelik			Nehrđajući/visokolegirani čelik		
	Standardna koncentracija	Donja granica	Gornja granica	Standardna koncentracija	Donja granica	Gornja granica
CaO	28	15	64	50	17	68
SiO ₂	19	4	26	23	2	42
MgO	7	0.5	15.5	6	1.5	25
Al ₂ O ₃	7	1	16.5	2.5	<0.1	30
FeO	32	10	63	2	<0.1	39
Cr ₂ O ₃	1.8	<0.1	11	2	<0.1	22
F				2	<0.1	9
MnO	5	0.5	19.5	1	<0.1	21
TiO ₂				0.8	<0.1	3.5
Zn				<0.1	<0.1	2
P ₂ O ₅	0.4	<0.1	2			
Na ₂ O	0.2	<0.1	2			
K ₂ O	0.14	<0.1	2.5			

*u tragovima su prisutni Pb, As, Sb, Hg, Cl, F

Udio recikliranja troske varira u različitim državama članicama EU, ovisno o zakonskim obavezama, dostupnosti odlagališta, porezima, stanju tržišta, troškovima i mogućnostima ponovne uporabe obrađene troske [3]. Troska iz proizvodnje nehrđajućih čelika je manje pogodna kao sekundarna sirovina, već se češće zbrinjava na odlagalištima. Troska koja nastaje pri proizvodnji visokolegiranih čelika znatno se više ponovo upotrebljava, no svejedno se trećina ukupne količine troske zbrinjava (tablica 5).

Tablica 5. Uporaba troske koja nastaje pri proizvodnji čelika u elektrolučnoj peći [3]

Tip čelika	Ukupna količina troske	Direktno recikliranje		Vanjska uporaba		Prodaja		Odlaganje i pohrana	
	(kt/god)	(kt/god)	(%)	(kt/god)	(%)	(kt/god)	(%)	(kt/god)	(%)
Ugljični čelik ¹	958	-	-	164	17.1	362	37.8	432	45.1
Ugljični čelik ²	1796	45.1	2.5	494.8	27.6	13.7	0.8	1242	69.2
Niskolegirajući čelik ²	444	-	-	61.6	13.9	108.0	24.4	261	58.9
Visokolegirajući čelik ²	461	81.4	17.7	68.0	14.8	160.0	34.7	156	33.9
Ukupna ELP troska ²	2701	126.5	4.7	624.4	23.1	281.7	10.4	1659	61.4
Ukupna ELP troska ³	4408								

¹Podaci iz 11 postrojenja koji proizvode 958 kt/god troske (131.7 kg/t čelika) u 2008.

²Podaci iz 57 postrojenja koji proizvode 2.7 milion t/god troske (133kg/t čelika) u 1996.

³Podaci iz 2004 koji se odnosi na određene zemlje EU.

2.1.2. Troska iz lonac peći

Troska koja nastaje u lonac peći javlja se u količini koja je po toni taline nekoliko puta manja od količine elektropećne troske i iznosi samo 10-80 kg/t taline čelika. Nakon što se čelična talina iz elektropeći prelije u lonac peć nastavlja se niz kemijskih reakcija, koje uključuju dezoksidaciju, odsumporavanje, odfosforavanje, legiranje itd. Prema ovome, troske imaju vrlo značajnu ulogu jer apsorbiraju produkte ovih reakcija, sprječavaju reoksidaciju taline kisikom iz zraka te sprječavaju hlađenje taline. Troska koja je nastala u lonac peći obično se sastoji od smjese CaO , SiO_2 , Al_2O_3 i MgO čije se koncentracije obično kreću u raznim granicama: CaO (30-60 % mas.), SiO_2 (2-35% mas.), Al_2O_3 (4,1-35,76 % mas.), MgO (1-12,6 % mas.), FeO (0-10 % mas.), MnO (0-5 % mas.), Cr_2O_3 (0,03-0,37 % mas.), P_2O_5 (0-0,04 % mas.), TiO_2 (0,2-0,9 % mas.), K_2O (0,01-0,02 % mas.) i Na_2O (0,06-0,07 %) [8,10]. Troska iz lonac peći sadrži manju količinu FeO u odnosu na trosku iz elektrolučne peći ili kisikovog konvertora (< 10 %), dok je koncentracija Al_2O_3 i CaO u troski veća.

Uobičajene mineralne faze prisutne u morfologiji troske iz čeličana su $3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$, $2\text{MgO}\cdot 2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_2S), $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_3S), $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{FeO}_3$, FeO , CaO , Ca_2 (Al,Fe) $_2\text{O}_5$ itd. Formiranje kristalnih struktura u troski ovisi i o kemijskom sastavu kao i o brzini hlađenja. Troska iz lonac peći postaje uz brzo hlađenje potpuno amorfna, uz izuzetak formiranja kristala MgO . Brzim hlađenjem troske iz elektropeći i kisikovog konvertora dolazi, suprotno tome, do formiranja vrlo kompleksnih kristalnih struktura [6]. Kako troske iz kisikovih konvertora i ELP troske imaju visok udio željeznih oksida, FeO (vustit) čini glavnu mineralnu fazu. Troska iz lonac peći ima manji udio FeO i stoga se strukture $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ promatraju kao glavna faza u ovom tipu troske [6].

S obzirom na prisutnost nestabilnih faza u strukturi, čelične troske mogu pokazivati dimenzijsku nestabilnost, odnosno promjenu volumena uzrokovanu prvenstveno prisutnošću slobodnog CaO . U prisustvu vode, slobodni kalcijev-oksidi hidratizira i tvori hidroksid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Hidroksid ima manju gustoću u odnosu na oksid te stoga dolazi do povećanja volumena uslijed hidratizacije troske. Dosadašnja istraživanja mehanizma hidratacije CaO dokazala su da se kompaktni CaO nakon uranjanja u vodu gotovo u potpunosti hidratizira u nekoliko dana, uz povećanje volumena i do 100% [12]. To znači da će većina slobodnog CaO unutar troske iz čeličane hidratizirati već u nekoliko dana, ukoliko dođe u kontakt s vodom [6, 12].

Za razliku od CaO , MgO hidratizira mnogo sporije te uzrokuje značajne promjene u volumenu troske tek nakon nekoliko mjeseci ili godina. Generalno, troske nastale modernim tehnologijama proizvodnje čelika imaju nizak udio MgO . No, ukoliko se u procesu proizvodnje čelika koristi dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), udio slobodnog MgO se povećava, a time se povećava i mogućnost ekspanzije volumena uslijed hidratacije MgO . C_2S faza, prisutna u troski iz lonac peći, također je podložna ekspanziji volumena. C_2S postoji kao različite polimorfne strukture: α , β , i γ . α - C_2S je stabilan na visokim temperaturama (>6305°C). Pri temperaturama nižim od 500°C, β - C_2S se počinje transformirati u γ - C_2S . Ta transformacija dovodi do ekspanzije volumena i do 10 %. Ukoliko je hlađenje troske sporo, dolazi do pucanja struktura što rezultira stvaranjem velike količine prašine [6].

2.2. Toplinska stabilnost materijala

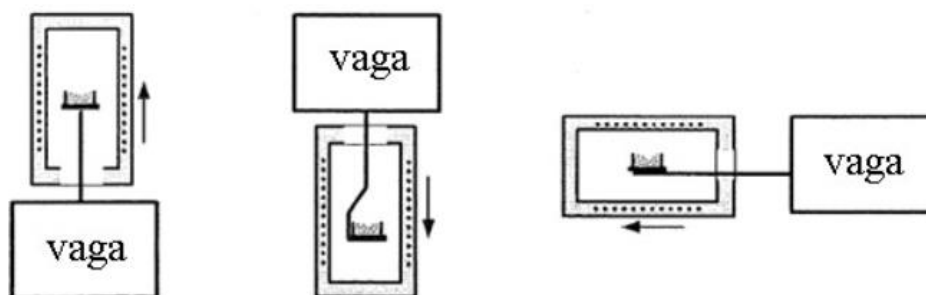
Stabilnost materijala, pa tako i toplinska stabilnost troske, može se istraživati tehnikama toplinske analize, tj. praćenjem promjene nekog od svojstava materijala sa njegovim zagrijavanjem ili hlađenjem [13]. U tehnike toplinske analize spadaju tehnike navedene u tablici 6, no primarne tehnike za promatranje stabilnosti materijala su termogravimetrija, TG, diferencijalna pretražna kalorimetrija, DSC, i diferencijalna toplinska analiza, DTA.

Tablica 6. Tehnike toplinske analize materijala [13]

TEHNIKE TOPLINSKE ANALIZE	
SVOJSTVO MATERIJALA	TEHNIKA, KRATICA
Toplinski tok	Diferencijalna pretražna kalorimetrija, DCS
Temperatura	Diferencijalna toplinska analiza, DTA
Temperatura	Jednostavna toplinska analiza, JTA
Masa	Termogravimetrija, TG
Promjena dimenzije	Dilatometrija, DIL
Promjena dimenzije	Termo mehanička analiza, TMA
Moduli	Dinamička mehanička analiza, DMA
Električna svojstva	Dielektrična analiza, DEA

2.2.1. Termogravimetrija (TG)

Termogravimetrijom (TG) se prati promjena mase materijala tijekom zagrijavanja, koje može biti u intervalu od sobne temperature do 1650 °C, u inertnoj ili reaktivnoj atmosferi. Termogravimetar se sastoji od posudice koja je povezana s vagom i u koju se stavlja uzorak te peći unutar koje se grijačima osigurava kontrolirano zagrijavanje. Odabir atmosfere ovisi o promjenama u materijalu koje se žele pratiti. Inertna atmosfera argona ili dušika koristi se za praćenje termičke razgradnje materijala i odgovarajućih transformacija, dok se atmosfera kisika koristi za praćenje termooksidativne stabilnosti, odnosno oksidacije materijala. Izvedba termovage može biti horizontalna, viseća ili uspravna (slika 9) [13].



Slika 9. Različite izvedbe termogravimetra [13]

2.2.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) i diferencijalna toplinska analiza (DTA)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) je tehnika kojom se mjeri razlika toplinskog toka između ispitivanog i referentnog materijala tijekom izlaganja materijala kontroliranom temperaturnom programu i kontroliranoj atmosferi. Tehnika omogućuje praćenje promjena koje nastaju u materijalu kao posljedica promjene specifičnog toplinskog kapaciteta ili topline tijekom zagrijavanja ili hlađenja. Pogodna je za ispitivanje svih tipova materijala poput metala, polimera, keramike, organskih farmaceutskih spojeva, eksploziva i dr. Za DSC analizu potrebna je mala količina uzorka, oko 20-150 mg, a sama analiza je vrlo brza te je stoga najčešće korištena tehnika toplinske analize.

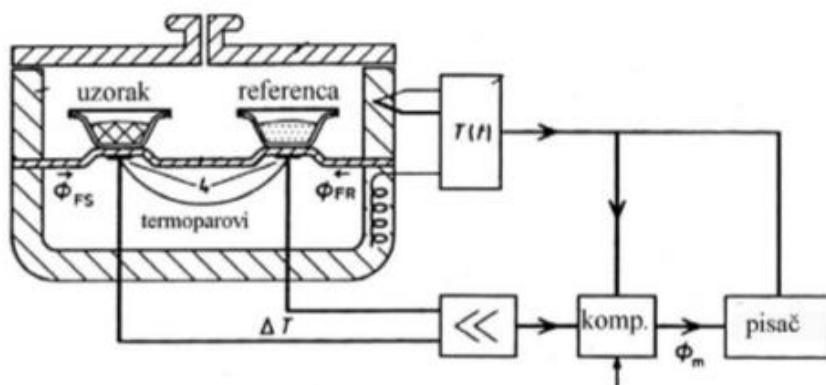
Diferencijalna pretražna kalorimetrija koristi se za kvalitativna i kvantitativna mjerenja. DSC metoda omogućuje precizno kvantitativno određivanje entalpije faznih transformacija i specifičnog toplinskog kapaciteta [13]. Na osnovu rezultata analize mogu se odrediti temperature i entalpije faznih transformacija u materijalu, kristalnost, stupanj kristalnosti materijala, pratiti kinetika reakcija te čistoća tvari. Postoje različite izvedbe samog DSC uređaja (slika 10): kompenzacijski DSC analizator, uređaj s toplinskim tokom, uređaj s cilindričnom izvedbom te uređaj sa T-zero tehnologijom.



Slika 10. Diferencijalni pretražni kalorimetar (Mettler Toledo DSC 822e)

Diferencijalni pretražni kalorimetar s toplinskim tokom podrazumjeva peć unutar koje se nalazi vodljivi disk na kojem su smještene posudica s materijalom čija se svojstva mjere i posudica s referentnim materijalom (slika 11). Toplina se sa grijača, koji se nalaze u plaštu peći, prenosi vodljivim diskom istovremeno na obje posudice te se prati promjena toplinskog

toka [13]. Svaka promjena toplinskog toka, koja nastaje tijekom transformacije u materijalu prati se na DSC termogramu i bilježi kao egzoterman ili endoterman pik.



Slika 11. Shematski prikaz diferencijalnog pretražnog kalorimetra s toplinskim tokom [13]

Diferencijalna toplinska analiza (DTA) je vrlo slična tehnika diferencijalnoj pretražnoj kalorimetriji, ali kod ove tehnike se prati temperaturna razlika između ispitivanog i referentnog materijala prema vremenu ili temperaturi, dok je temperatura uzorka u određenoj atmosferi programirana (slika 12). DTA analiza koristi se više za kvantitavnu analizu.



Slika 12. Diferencijalni toplinski analizator (Linseis DTA PT 1600)

2.2.3. Simultana tehnika toplinske analize (STA)

Simultana tehnika toplinske analize je kombinacija dvije tehnike analize, diferencijalne pretražne kalorimetrije i termogravimetrije ili diferencijalne toplinske analize i termogravimetrije. Kombinirana tehnika analize omogućuje brže dobivanje više različitih podataka o materijalu tijekom zagrijavanja, odnosno hlađenja u širokom temperaturnom intervalu. Odabir tehnike vrši se pomoću odgovarajućeg nosača (slika 13).



Slika 13. DSC/TG i DTA/TG nosač [13]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

U radu je ispitana troska iz procesa proizvodnje niskougljičnog čelika u elektrolučnoj peći u kompaniji ABS Sisak d.o.o., sastava danog u tablici 7.

Tablica 7. Kemijski sastav ispitivane troske

Tvar	Udio, % mas.
CaO	33,2
Fe ₂ O ₃	29,64
SiO ₂	10,08
MgO	13,09
Al ₂ O ₃	1,66
MnO	6,18
Na ₂ O	0,02
K ₂ O	0,06
sulfidi	0,12
kloridi	0,02
netopljivi ostatak u HCl i Na ₂ SO ₃	4,18
netopljivi ostatak u HCl i KOH	0,64

3.2. Ispitivanje toplinske stabilnosti troske

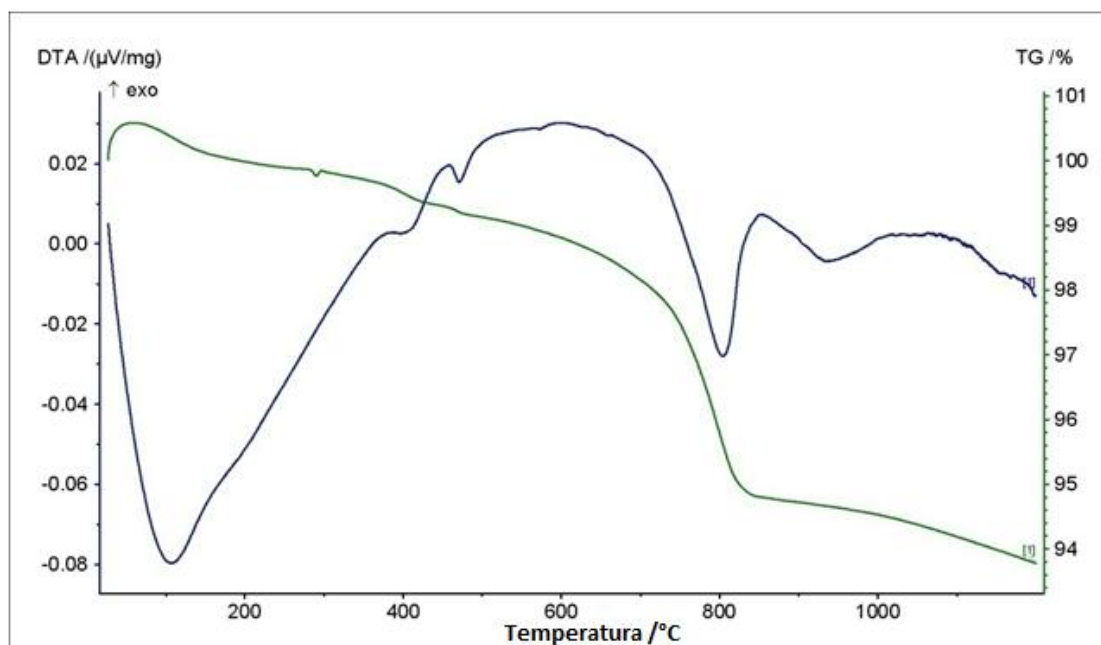
Toplinska stabilnost troske ispitana je simultanom tehnikom toplinske analize, diferencijalnom toplinskom analizom/termogravimetrijom (DTA/TG) na uređaju STA NETZSCH Jupiter 449 F1 (slika 14). Dinamička mjerenja provedena su u temperaturnom intervalu od 25 do 1200 °C, uz brzinu zagrijavanja 10 °C/min, u atmosferi argona. Masa ispitanih uzoraka iznosila je cca 120 mg.



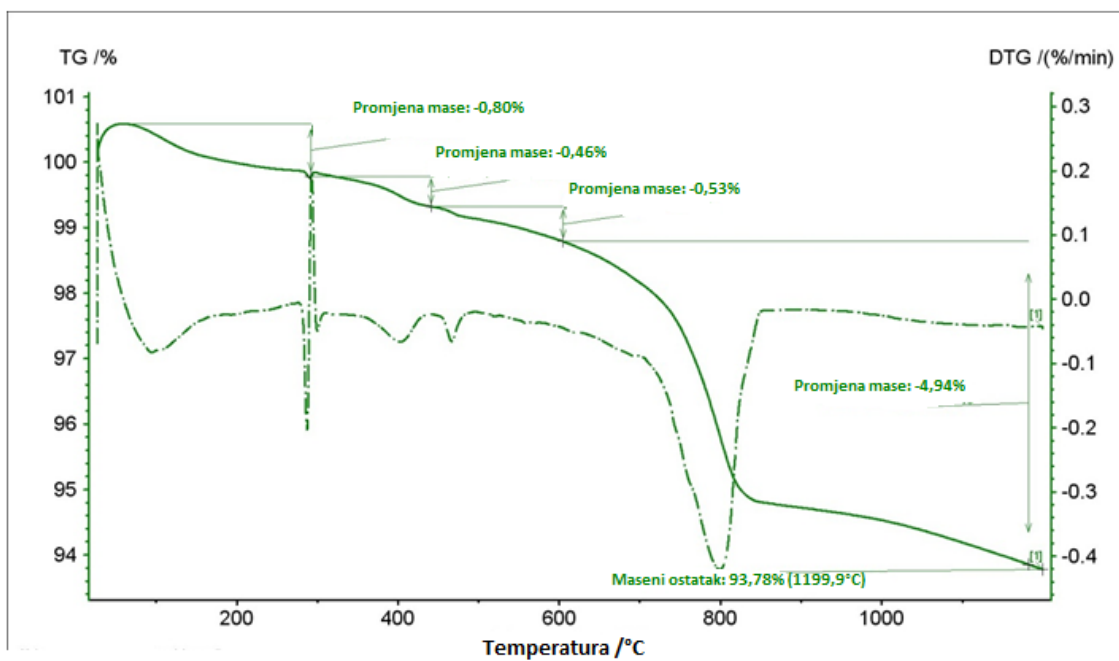
Slika 14. Simultani toplinski analizator STA DSC/TG (NETZSCH STA Jupiter 449 F1)

4. REZULTATI I RASPRAVA

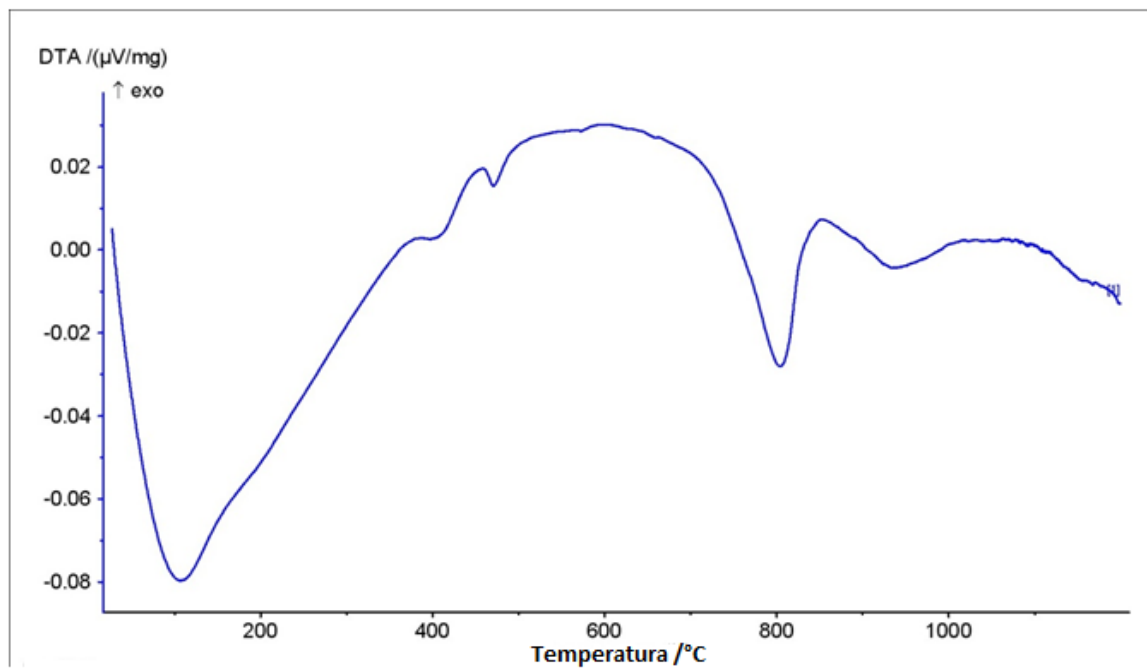
Dobiveni rezultati istraživanja dani su na slikama 15-17. Termogravimetrijska krivulja pokazuje pet prijelaza vezanih uz gubitak mase u temperaturnom intervalu do 1200 °C. Gubitak mase pri 100 °C vezan uz dehidraciju vode pokazuje vrlo malu količinu slobodne vode u ispitivanom uzorku troske, svega 0,8 % mas. Prijelazi vidljivi pri temperaturama 400-500 °C vezani su uz proces dehidroksilacije hidroksilnih grupa koje formiraju kristalne strukture (Al_2O_3 , 2SiO_2). Proces dehidroksilacije potvrdila su mnoga istraživanja [14-16]. Najveći gubitak mase u temperaturnom intervalu između 600 i 800 °C pripisuje se gubitku CO_2 te degradacijom minerala alumnija i kalcija $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH}_{6.5}\text{Cl}_{0.5}\cdot 3\text{H}_2\text{O})$ u mayenit, $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ i CaO , stabilan iznad 1000 °C. Krivulja diferencijalne toplinske analize pokazuje endotermne prijelaze, koji ukazuju na transformacije vezane uz utrošak topline. Temperature maksimalne intenzivnosti endotermnih pikova na DTA krivulji odgovaraju temperaturnim intervalima gubitka mase na termogravimetrijskoj krivulji, odnosno pikovima na derivativnoj DTG krivulji istraživanog uzorka.



Slika 15. Krivulja dobivena STA analizom elektropećne troske



Slika 16. Krivulja dobivena TG/DTG analizom elektropećne troske



Slika 17. Krivulja dobivena DTA analizom elektropećne troske

5. ZAKLJUČAK

Na toplinsku stabilnost troske utječe sastav troske te način dobivanja odnosno proizvodnja čelika, kao i brzina njenog hlađenja. S obzirom na proces dobivanja čelika, razlikuje se toplinska stabilnost troske iz kisikovih konvertora, elektrolučne peći ili troska iz lonac peći. Diferencijalna toplinska analiza i termogravimetrija su dobre tehnike kojima se omogućuje utvrđivanje temperaturnih intervala dekompozicije pojedinih tipova troske vezanih uz gubitak mase uslijed procesa dehidracije, odnosno gubitka vode, zatim procesa dehidroksilacije tj. gubitka strukturne vode iz kristalne strukture minerala koji se nalaze u morfologiji troske, kao i dekompozicije pojedinih mineralnih struktura, uz gubitak ugljik(IV)-oksida te drugih dekompozicijskih procesa. Troska dobivena proizvodnjom niskougljičnog čelika u elektrolučnoj peći pokazuje malu količinu slobodne vode, 0,8 % mas. Kristalna voda prisutna u strukturi minerala degradira pri temperaturi od 400 °C, dok pri temperaturi od 600 °C dolazi do razgradnje minerala $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH}_{6.5}\text{Cl}_{0.5}\cdot 3\text{H}_2\text{O})$ u $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ i CaO .

7. LITERATURA

1. <https://www.worldsteel.org/media-centre/about-steel.html> (kolovoz 2017.)
2. T. Sofilić, A. Mladenović, V. Oreščanin, D. Barišić, *Characterization of Ladle Furance Slag from the Carbon Steel Production*, 13th International Foundrymen Conference, Inovative Foundy Processe and Materials, F. Unkić (ur.), Opatija, (2013), 354-369.
3. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Iron and Steel Production, Industrial Emission Directive 2010/75/EU, European Commission, 2013.
4. M. Gojić, *Metalurgija čelika*, Denona d.o.o., Zagreb, 2005.
5. B. Božić, *Metalurgija gvožđa*, Beogradski izdavačko-grafički zavod, Beograd, 1973.
6. I. Z. Yildirim, M. Prezzi, *Chemical, Mineralogical and Morphological Properties of Steel Slag*, Advances in Civil Engineering, 463638 (2011), 1-13.
7. J. Vlcek, V. Tomkova, H. Ovcacikova, F. Ovcacik, M. Topinkova, V. Matejka, *Slags from Steel Production: Properties and their Utilization*, Metalurgija, **52** (2013) 3, 329-333.
8. T. Sofilić, I. Brnardić, *Održivo gospodarenje otpadom*, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2015.
9. T. Sofilić, A. Mladenović, U. Sofilić, *Defining of EAF Steel Slag Application Possibilities in Asphalt Mixture Production*, Journal of Environmental Engineering and Landscape Managment, **19** (2011) 2, 148-157.
10. U. Sofilić, *Komparativna istraživanja procesa usitnjavanja elektropećne troske i dolomita*, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2010.
11. T. Sofilić, A. Rastovčan-Mioč, B. Mioč, U. Sofilić, *Steel Slag Application in Croatian Asphalt Mixture Production*, Conference Proceedings of International Scientific Conference, Management of Technology Step to Sustainable Production MOTSP 2010, Predrag, Ćosić, S. Diolinšek, G. Đukić, G. Barić (ur.). Rovinj, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Zagreb, 2010.
12. V. S. Ramachandran, P.J. Sereda, R. F. Feldman, Nature, **201** (1964) 4961, 288-299.
13. T. Holjevac Grgurić, *Eksperimentalne tehnike u termodinamici materijala*, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2014.
14. M. Pal, S. Das, S. Gupta, S. K. Das, *Thermal Analysis and Vittrification Behavior of Slag Containing Porcelain Stoneware Body*, J. Therm. Anal. Calorim., **124** (2016), 1169-1177.
15. J. Tian, Q. Guo, *Thermal Decomposition of Hydrocalumite over a Temperature Range of 400-1500°C and its Structure Reconstruction in Water*, Journal of Chemistry, 454098 (2014) 1-8.
16. J. R. Harbour, E. K. Hansen, T. B. Edwards, V. J. Williams, R. E. Eibling, D. R. Best, D. M. Missimer, *Characterization of Slag, Fly ash and Portland cement for Saltstone*, Process Science and Engineering, (2006), 1-35.

ŽIVOTOPIS

OSOBNI PODACI:

Ime i prezime: Katarina Pavičić
Datum i mjesto rođenja: 07. siječanj 1994., Sisak
Adresa: Ulica Braće Bobetka 12 A, 44000 Sisak
Telefon: 099/693 4393
E-mail: katarina_pavicic@hotmail.com.

OBRAZOVANJE:

2000.-2008. –Osnovna škola „Braće Bobetka“ Sisak
2008.-2012. –Tehnička škola Sisak, ekološki tehničar
2012.-2017. –Metalurški fakultet Sisak, preddiplomski sveučilišni studij Metalurgija, smjer Industrijska ekologija

VJEŠTINE:

Poznavanje i vladanje radom na računalu
Strani jezik: Engleski
Vozački ispit – B kategorija